

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-186293

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

H01L 35/14  
G01G 9/00

(21)Application number : 06-328259

(71)Applicant : SEIBU GAS KK  
OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1994

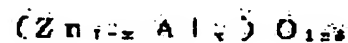
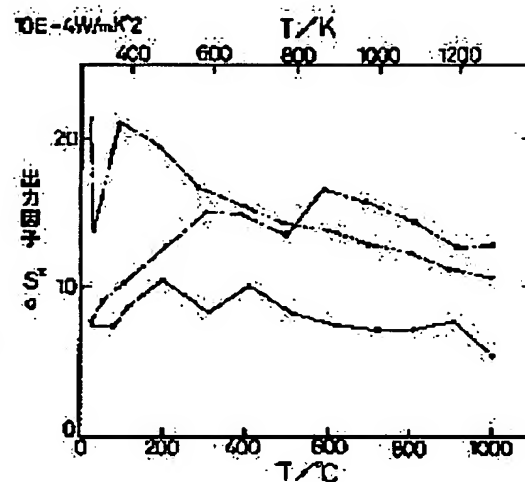
(72)Inventor : ARAI HIROMICHI  
OOTAKI MICHITAKA  
KIMURA HIDEKI  
ONISHI HISAO

## (54) MATERIAL FOR THERMAL POWER GENERATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a material for thermal power generation which displays a large output factor in a wide temperature range and which has a high thermoelectric characteristic even at a high temperature of 1000° C or higher by a method wherein the material is composed of a composite oxide of zinc oxide and alumina.

CONSTITUTION: A zinc oxide-based composite oxide in which a part of zinc for zinc oxide has been substituted for aluminum can be expressed by Formula, where its substitution amount (x) is within a range of  $1 > x > 0$  and  $\delta$  is a very small value. Its conductivity is high (about 100S/cm) within a wide temperature range (0 to 1000° C), and its Seebeck coefficient (100 to 200 $\mu$ V/° C) as an absolute value is high. As a result, an output factor which is obtained becomes 5 to 10 times that of an iron silicate-baes compound. In addition, since its oxidation-resistant characteristic is high, a material for thermal power generation material is stable at a high temperature of 1000° C or higher, it displays an excellent thermoelectric characteristic, and its coating operation is not required. Consequently, its upper operating temperature can be made high, its conversion efficiency can be enhanced. In addition, as compared with a semiconductor thermoelectric material in conventional cases, its mechanical strength is high, and it is hard to break. In addition, the material is low-cost, it can be manufactured simply, and its cost as a whole is low.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-186293

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 35/14

C 0 1 G 9/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平6-328259

(22) 出願日

平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000196680

西部瓦斯株式会社

福岡県福岡市博多区千代1丁目17番1号

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 荒井 弘通

福岡県福岡市早良区百道浜1丁目5番1-305号

(72) 発明者 大瀧 倫卓

福岡県大野城市白木原2丁目6番31-205号

(74) 代理人 弁理士 早川 政名

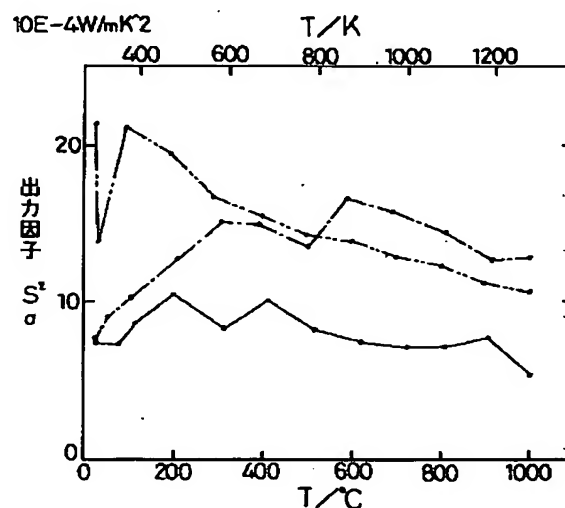
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱発電材料

(57) 【要約】

【目的】 広い温度範囲で大きな出力因子を示し、1000℃以上の高温でも高い熱電特性が得られる熱発電材料を得る。

【構成】 酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した複合酸化物を熱発電材料とする。



— X=0.01 (相対密度 99%)

— X=0.02 (相対密度 99%)

— X=0.05 (相対密度 99%)

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物からなることを特徴とする熱発電材料。

【請求項2】酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物が、酸化\*  
( $Zn_{1-x}Al_x$ ) $O_{1+\delta}$  ( $\delta$ は微小な値)

と表示すると $1 > x > 0$ であることを特徴とする請求項1記載の熱発電材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱発電材料、特に酸化亜鉛系複合酸化物からなる熱発電材料に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電素子に温度差 $\Delta T$ を与えたときの熱起電力を $S \Delta T$ 、素子の内部抵抗を $\gamma$ 、外部負荷抵抗を $R$ 、電流を $I$ とすると、発生する電力 $P$ は、

$$P = (S \Delta T - \gamma I) = R I^2$$

となる。 $P$ が最大となるのは $\gamma = R$ の時で、このとき ※

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + \frac{T_c}{T_h}}$$

与えられる。 $M$ の中の $Z [K^{-1}] = S^2 \sigma / \kappa$ が大きいほど変換効率は向上するのでこの値 $Z$ は性能指数と呼ばれ、熱電材料にはゼーベック係数 $S [V/K]$ と導電率 $\sigma [S/m]$ が大きく、熱伝導率 $\kappa [W/mK]$ の小さいことが要求される。 $\kappa$ の正確な測定は容易でないが、同種の物質間では $S$ や $\sigma$ ほど変化しないので、 $\kappa$ を省略した出力因子 $S^2 \sigma [W/mK^2]$ もしばしば比較 30

【0003】また、温度差 $T_h - T_c$ が大きいほど効率が上がるので、高温側の作動温度を高めることによって変換効率を向上させることができる。従って、高温の大気中で利用できる熱発電材料は、耐熱性と、耐酸化性に優れているという化学的性質も具備していなければならない。

【0004】このような条件をある程度満たしている材料として遷移金属ケイ化物を挙げることができる。遷移金属ケイ化物は元来耐熱材料として開発されてきた物質 40 であり、鉄ケイ化物( $FeSi_2$ )は高温大気中でも安定で、比較的大きな性能指数を示すため、活発に研究されている。この鉄ケイ化物系の熱発電材料として代表的なものに、鉄ケイ化物( $FeSi_2$ )にマンガン( $Mn$ )やアルミニウム( $Al$ )を加えた化合物がある。

(特開昭60-43881号公報及び特開昭60-43882号公報参照)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記 $FeSi_2$ 系の化合物はゼーベック係数 $S : 150 \sim 250 \mu V /$  50

\* 亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換したものであり、これを

【数1】

$$I = \frac{S \Delta T}{2r} \quad \therefore P_{\max} = \frac{S^2 \Delta T^2}{4r}$$

10 ここで $\sigma = 1 / \gamma$ 、 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ とおけば、

【数3】

$$P_{\max} = \frac{1}{4} Z \kappa \Delta T^2$$

である。また、熱電発電の最大変換効率 $\eta_{\max}$ は、高温側及び低温側を夫々 $T_h$ 及び $T_c$ とすると近似的に

【数4】

$$\text{ただし } M = \sqrt{1 + Z \left( \frac{T_h + T_c}{2} \right)}$$

℃、導電率 $\sigma : 50 \sim 100 S/cm$ であり、ゼーベック係数 $S$ は高いが、導電率 $\sigma$ が小さいために、出力因子 $S^2 \sigma [W/mK^2]$ が小さくなり、熱発電材料として用いた場合に十分な最大出力が得られない。また、これらの化合物では作動温度が600℃付近で熱電特性が最大となり、温度が高くなるにつれて特性が悪くなる傾向があった。

【0006】そこで、より効率のよい熱発電を行うためには、より高いゼーベック係数 $S$ と導電率を有し、より大きな出力因子 $S^2 \sigma [W/mK^2]$ を有すると共に広い温度範囲で高い熱電特性を示す熱発電材料の開発が求められている。

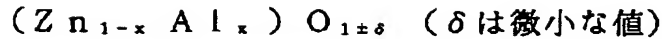
【0007】本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、更に優れた最大出力を示し、1000℃以上の高温でも高い熱電特性が得られる新規な熱発電材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】空気中での高温作動という点で酸化物材料は極めて有利なはずである。そこで、発明者らは導電率が高くかつ高温の大気中で安定な種々の複合酸化物に着目して熱電特性を検討したところ、酸化亜鉛( $ZnO$ )系複合酸化物、特に亜鉛( $Zn$ )の一部をアルミニウム( $Al$ )で置換した $ZnO$ 系複合酸化物が高い熱電特性が得られることを見出し発明を完成した。

【0009】上記酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した酸化亜鉛系複合酸化物は、

【数5】



と表示することができるが、この発明における酸化亜鉛系複合酸化物はアルミニウムの置換量を  $x$  で表すことができ、この置換量  $x$  は  $1 > x > 0$  の範囲である。

【0010】この酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した複合酸化物では、広い温度範囲（0～1000℃）で高い導電率（約1000 S/cm）、高いゼーベック係数、正確には高い絶対値のゼーベック係数《 $n$ 型材料ではゼーベック係数をマイナスで表示する》（100～200  $\mu$ V/℃）を示すため、得られる出力因子も鉄ケイ化物系化合物の5～10倍にもなる。

【0011】この発明の酸化亜鉛系複合酸化物を製造する方法としては、粉末焼結法を用いることができる。

【0012】

【実施例】 $ZnO$ と $Al_2O_3$ を夫々秤量後よく混合して、ラバープレスを行い、長方形に成形後、1400℃付近で約10時間焼成して、 $x=0.01$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.05$ の三種類の $(Zn_{1-x}Al_x)O$ 焼結体試料を得た。これらの相

\* 定した。測定結果は夫々図1、図2、図3の通りであった。

【0013】

【効果】本発明の、酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した酸化亜鉛系複合酸化物熱発電材料は、0～1000℃の広い温度範囲において鉄ケイ化物系化合物熱発電材料の5～10倍の出力因子を示し、高い熱電特性が得られる。しかも、耐酸化性が高いので1000℃以上の高温でも安定で、優れた熱電特性を示し、コーティングも不要である。従って、高温側の作動温度を高くできるため、変換効率の向上が図れる。また、従来の半導体熱電材料に比べて、機械的強度が高く、割れたりし難い。しかも、材料が安価であり、製造も簡単で、トータルコストも安くなる。

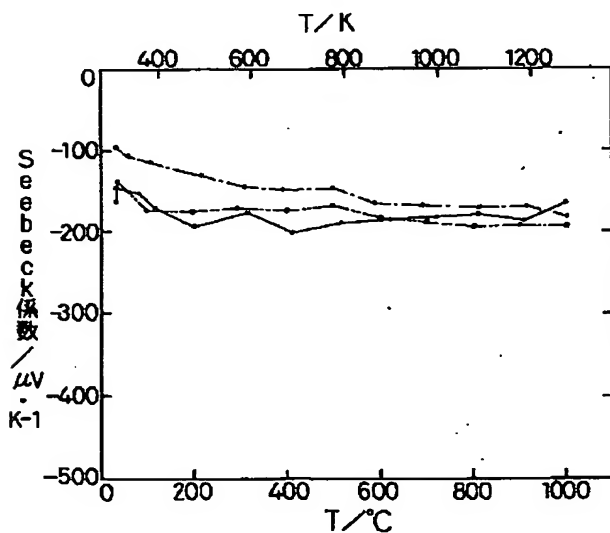
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明熱発電材料のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ。

【図2】導電率の温度依存性を示すグラフ。

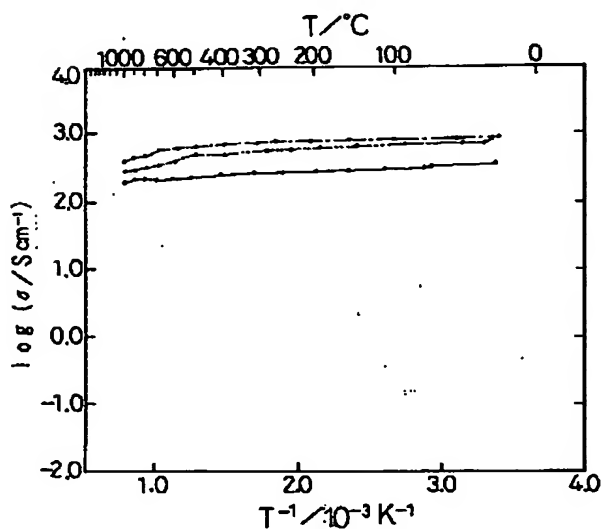
【図3】出力因子の温度依存性を示すグラフ。

【図1】



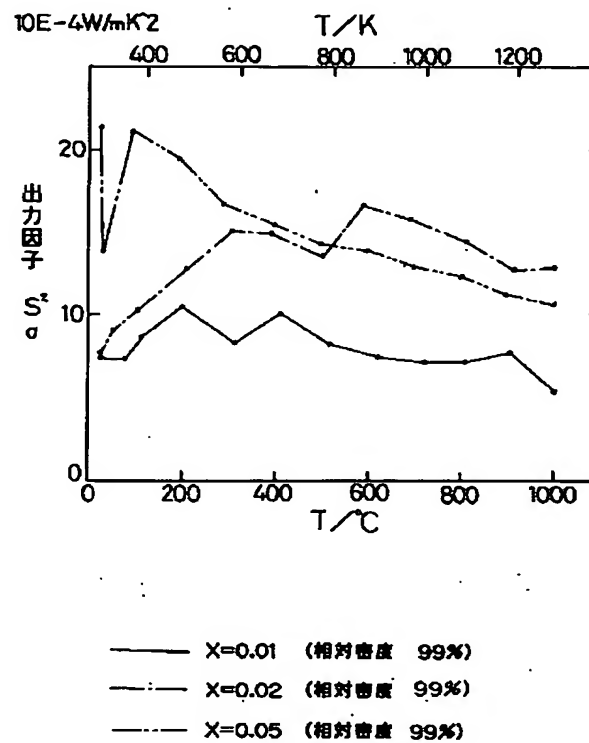
—  $x=0.01$  (相対密度 99%)  
 - -  $x=0.02$  (相対密度 99%)  
 . .  $x=0.05$  (相対密度 99%)

【図2】



—  $x=0.01$  (相対密度 99%)  
 - -  $x=0.02$  (相対密度 99%)  
 . .  $x=0.05$  (相対密度 99%)

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 秀樹  
福岡県福岡市博多区千代1丁目17番1号  
西部瓦斯株式会社内

(72)発明者 大西 久男  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to heat power generation material, especially the heat power generation material which consists of a zinc oxide system multiple oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] In thermoelectromotive force when temperature-gradient  $\Delta T$  is given to a thermoelement, if  $\gamma$  and external load resistance are set to  $R$  and current is set to  $I$ , the electric power  $P$  to generate will serve as [ internal resistance / of  $S\Delta T$  and an element ]  $P = (S\Delta T - \gamma I)^2 / R$ . By the time of  $\gamma = R$ , it is at this time that  $P$  becomes the maximum.

[Equation 2]

$$I = \frac{S\Delta T}{2r} \quad \therefore P_{\max} = \frac{S^2 \Delta T^2}{4r}$$

If it sets with  $\sigma = 1/\gamma$  and  $Z = S^2 \sigma / \kappa$  here, [Equation 3]

$$P_{\max} = \frac{1}{4} Z \kappa \Delta T^2$$

It comes out. Are as approximate as maximum conversion efficiency  $\eta_{\max}$  of thermoelectric generation making the elevated-temperature and low temperature side  $T_h$  and  $T_c$ , respectively.

[Equation 4]

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + \frac{T_c}{T_h}} \quad \text{ただし } M = \sqrt{1 + Z \left( \frac{T_h + T_c}{2} \right)}$$

It is come out and given. It is required that this value  $Z$  should be called a performance index, Seebeck coefficient  $S$  [V/K] and its conductivity  $\sigma$  [S/m] should be large to thermoelectric material since conversion efficiency improves so that  $Z [K^{-1}] = S^2 \sigma / \kappa$  in  $M$  is large, and the thermal conductivity  $\kappa$  [W/mK] should be small. Although exact measurement of  $\kappa$  is not easy, since it does not change between substances of the same kind as  $S$  or  $\sigma$ , output factor  $S^2 \sigma$  [W/mK<sup>2</sup>] which omitted  $\kappa$  is often used for comparative evaluation.

[0003] Since efficiency increases so that temperature-gradient  $T_h - T_c$  is large, conversion efficiency can be raised also by raising the operating temperature by the side of an elevated temperature. Therefore, the chemical nature of excelling in heat resistance and oxidation resistance must also possess the heat power generation material which can be used in the hot atmosphere.

[0004]It can be considered as the material which fulfills such conditions to some extent, and a transition metal silicide can be mentioned. A transition metal silicide is a substance originally developed as heat-resistant materials, and an iron silicide ( $\text{FeSi}_2$ ) is stable also in a high temperature atmosphere, and it is actively studied in order to show a comparatively big performance index. The compound which added manganese (Mn) and aluminum (aluminum) to the iron silicide ( $\text{FeSi}_2$ ) is typical as a heat power generation material of this iron silicide series. (Refer to JP,60-43881,A and JP,60-43882,A)

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, although the compounds of the above-mentioned  $\text{FeSi}_2$  system are Seebeck coefficient  $S$ :150 - 250  $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ , the conductivity  $\sigma$ :50 - 100 S/cm and Seebeck coefficient  $S$  is high, the conductivity  $\sigma$  since it is small, When output factor  $S^2\sigma$  [ $\text{W}/\text{mK}^2$ ] becomes small and uses as a heat power generation material, sufficient maximum output is not obtained. With these compounds, there was a tendency for the characteristic to worsen as the thermoelectrical characteristic became the maximum near 600  $^{\circ}\text{C}$  in operating temperature and temperature became high.

[0006]So, in order to perform more efficient heat power generation, have higher Seebeck coefficient  $S$  and conductivity, and it has bigger output factor  $S^2\sigma$  [ $\text{W}/\text{mK}^2$ ], and development of the heat power generation material in which the high thermoelectrical characteristic is shown in a wide temperature requirement is called for.

[0007]The place which this invention was made in view of such a situation, and is made into the purpose shows the further outstanding maximum output, and there is even a not less than 1000  $^{\circ}\text{C}$  elevated temperature in providing a new heat power generation material in which the high thermoelectrical characteristic is obtained.

[0008]

[Means for Solving the Problem]An oxide material is very advantageous \*\*\*\* in respect of an elevated-temperature operation in the air. Then, a place where artificers examined the thermoelectrical characteristic paying attention to various multiple oxides with conductivity stable in the hot high and atmosphere, It found out that the thermoelectrical characteristic that a zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) system multiple oxide, especially a  $\text{ZnO}$  system multiple oxide which replaced zincky [ some ] (Zn) with aluminum (aluminum) are expensive was obtained, and an invention was completed.

[0009]A zinc oxide system multiple oxide which replaced some zinc of the above-mentioned zinc oxide with aluminum,[Equation 5]

$(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{1\pm\delta}$  ( $\delta$ は微小な値)

Although it can display, the zinc oxide system multiple oxide in this invention can express the amount of substitution of aluminum with  $x$ , and this amount  $x$  of substitution is the range of  $1 > x > 0$ .

[0010]In a multiple oxide replaced with aluminum, some zinc of this zinc oxide. Conductivity high in a wide temperature requirement (0-1000  $^{\circ}\text{C}$ ) (about 1000 S/cm), A high Seebeck coefficient and in order to show an Seebeck coefficient <<an Seebeck coefficient is displayed by minus at n die materials>> (100 - 200  $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ ) of a high absolute value correctly, an output factor obtained will also be 5 to 10 times the iron silicide series compound.

[0011]A powder sintering process can be used as a method of manufacturing a zinc oxide system multiple oxide of this invention.

[0012]

[Example] $\text{ZnO}$  and aluminum $_2\text{O}_3$  were mixed with the respectively sufficient weighing back, the rubber press was performed, it calcinated near 1400  $^{\circ}\text{C}$  after fabricating in a rectangle for about 10 hours, and  $X=0.01$ ,  $x=0.02$ , and three kinds of  $\text{O}(\text{Zn}_{1-x}\text{aluminum}_x)$  sintered compact samples of  $x=0.05$  were obtained. Such relative density is 99%, respectively. It measured about the temperature

dependence of the conductivity of these sintered compact samples, an Seebeck coefficient, and an output factor. The measurement result was as drawing 1, drawing 2, and drawing 3, respectively.  
[0013]

[Effect]The zinc oxide system multiple oxide heat power generation material which replaced some zinc of the zinc oxide of this invention with aluminum shows a 5 to 10 times as many output factor as iron silicide series compound heat power generation material in a 0-1000 \*\* wide temperature requirement, and the high thermoelectrical characteristic is obtained. And since oxidation resistance is high, even a not less than 1000 \*\* elevated temperature is stable, the outstanding thermoelectrical characteristic is shown and coating is also unnecessary. Therefore, since operating temperature by the side of an elevated temperature can be made high, improvement in conversion efficiency can be aimed at. Compared with the conventional semiconductor thermoelectric material, it is hard to be divided by a mechanical strength being high. And material is cheap, manufacture is also easy and total cost also becomes cheap.

---

[Translation done.]